

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247315

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

C09D 5/23

C09D175/06

(21)Application number : 09-048985

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 04.03.1997

(72)Inventor : KATO ATSUSHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to improve the handling easiness and to improve the electromagnetic transduction characteristics without troubles such as excessive rise of a binder viscosity even if dispersibility is enhanced and a polar group is introduced by using a polyurethane resin having an alicyclic skeleton as a binder for a magnetic coating material.

SOLUTION: The binder of the magnetic coating material to be applied to the coating type magnetic recording medium is a polyurethane resin having the alicyclic skeleton expressed by the formula in which R is an alkyl-OH and contg. ternary amine or quaternary amine. The polyester resin of this raw material is the resin compd. obtainable by the dehydration condensation of dicarboxylic acid and glycol with esterification reaction. Further the compsn. is composed of 0.8 to 0.1 alicyclic glycol of the formula in the compsn. ratio when the acid component of phthalic acid adipic acid etc. is defined as 1 mol. As the ratio is higher the glass transition temp. of the resulted resin is higher and the resin is harder to be plasticized but the solubility is poorer. When the ratio is conversely lower the sufficient characteristics by the addition of the alicyclic glycol are not obtainable.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On a nonmagnetic substrate a magnetic paint which made magnetic body impalpable powder and a binding material distribute in a solvent in a coating type magnetic recording medium to apply said binding material. A magnetic recording medium being polyester polyurethane resin which has the alicyclic skeleton shown with the following chemical formula and contains the third class amine or quaternary ammonium salt.

[Formula 1]

[Claim 2] The magnetic recording medium according to claim 1 wherein the third class amine or quaternary ammonium salt contained in said polyurethane resin is 0.001 - 1.0 mmol/g.

[Claim 3] The magnetic recording medium according to claim 1 or 2 wherein number average molecular weights of said polyurethane resin are 5000-40000.

[Claim 4] The magnetic recording medium according to claim 1 or 3 carrying out 1-20 weight-section content of said polyurethane resin by a magnetic body impalpable powder weight ratio.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the coating type magnetic recording medium which applies the magnetic paint which made magnetic body impalpable powder and a binding material distribute in a solvent on a nonmagnetic substrate about a magnetic recording medium. In more detail it is used for videotape, an audiotape, a floppy disk, the data storage tape for computers etc. and is related with the magnetic recording medium which aimed at improvement in the magnetic parametric performance and endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years the improvement in the characteristic of a magnetic recording medium is

called for with highly-efficientizing represented by Hi-Vision VTR and digital VTR. For this reason development of the vapor-deposited type magnetic recording medium with which a high power magnetic parametric performance is acquired from a coating mold is performed briskly.

[0003] However surface energy is high and degradation of the endurance produced from friction poses [in / in order that a vapor-deposited type magnetic recording medium may vapor-deposit and form in a vacuum iron cobalt and the metal that has magnetism like nickel on a nonmagnetic substrate / the magnetic surface] a problem.

[0004] In a deposition process complicated and expensive devices such as laser for making vacuum devices and metal into a steam are needed and productivity is also bad as compared with the magnetic recording medium of other coating molds.

[0005] For this reason development of the magnetic recording medium of a highly efficient coating mold has been considered briskly. In recent years since the short wavelength formation of the recording wavelength is progressing more aiming at high-density large scale as for the size of the magnetic powder used atomization is attained.

[0006] In such a situation when fully distributing these highly efficient particles development of the binder resin for magnetic recording which combines dispersibility and endurance is desired as art used as an important technical problem.

[0007] As common resin as binder resin for magnetic recording conventionally there are a VCM/PVC system copolymer polyurethane resin cellulose type resin (JP5-31977A) phenoxy resin polyacetal resin (JP5-329318A) etc. -- these -- it is used independent or mixing.

[0008] In these resin polyurethane resin had wide range physical properties and since introduction of various kinds of functional groups is possible much examination has so far been made. Hypoviscosity-ization of resin is needed in order to improve solubility with various kinds of resinous principles in order to obtain a highly efficient magnetic recording medium and to enable hypoviscosity and high solid content distribution.

[0009] For example it is indicated that the magnetic parametric performance which was excellent in JP7-235044A by using the polyurethane resin which has the third class amine as a polar group as a polar group is acquired. In recent years since atomization is attained as for the size of the magnetic powder used distribution by hypoviscosity and high solid content is needed. For this reason for example by JP3-190983A and JP3-203811A the method of using polyurethane resin of the specific presentation which introduced the alkylphosphine group is indicated.

[0010] Similarly as a binding material which has an effect in dispersibility by JP7-50010A it has indicated about the urethane urea using specific amine and many examination has so far been made.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However since the polar group introduction amount became abundant in order for the binding material of a gap to so far have been considered to also improve dispersibility binder resin viscosity became high it is known that manufacturing handling nature will also worsen and sufficient effect was not acquired in many cases.

[0012] When it mixed with several kinds of binding materials also about resin viscosity it was not mixed good but since the thixotropy of a magnetic paint became large a fast application was not planned but productivity might worsen.

[0013] This invention was made in order to improve the fault of the above-mentioned conventional technology and it is ****. The purpose is offer of the magnetic recording medium which planned improved efficiency such as the magnetic parametric performance of magnetic recording media such as a ** audiotape and a computer tape and endurance.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said purpose in this invention a magnetic paint which made magnetic body impalpable powder and a binding material distribute in a solvent on a nonmagnetic substrate in a coating type magnetic recording medium to apply said binding material A magnetic recording medium being polyester polyurethane resin which has the alicycle fellows skeleton shown with a chemical formula (1) of ** 2 of the following and contains the third class amine or quarternary ammonium salt is provided.

[0015]

[Formula 2]

[0016] In such composition thermodynamically since the cyclohexane skeleton which is the alicycle fellows of a six membered ring is stabilized according to a stable chair type (chair type) and steric exclusion in specific shapes such as a model of a ship (boat type) and a torsion type (twist boat type) it is a skeleton rigid in three dimensions. As compared with an ether bond and an ester bond etc. it is chemically stable from being only combination of carbon-carbon.

[0017] By using the polyurethane resin which has an alicycle fellows skeleton of such specific structure Without causing evil such as an excessive rise of binder viscosity even if it is stabilized chemically dispersibility is improved and it introduces the polar group for Hitoshi Kougami of a magnetic parametric performance handling nature can be raised and improvement in a magnetic parametric performance can be aimed at.

[0018] Since it is having structure rigid in three dimensions in this way generally the glass transition temperature (T_g) becomes high and the polymer resin which has a cyclohexane skeleton will become it is hard and tough. Thereby when magnetic recording media such as magnetic tape are constituted degradation to the local rise in heat of the tape especially by friction is prevented and improvement in endurance is achieved.

[0019]

[Embodiment of the Invention]The polyester resin which first serves as a raw material of the polyurethane resin used by this invention is described. Polyester resin is a resin compound obtained when glycol carries out dehydration condensation to dicarboxylic acid by an esterification reaction. Generally the both ends of ester serve as a reactive site in the case of a next urethane-ized reaction as a hydroxyl group.

[0020]In this invention dicarboxylic acids such as phthalic acid or adipic acid is used as an acid component and the aliphatic series system glycol shown in said chemical formula (1) is used as a glycol component. As a glycol component expressed with this chemical formula (1) it is 1,4- of cyclohexane and a 1,3-substitution product for example there are cyclohexane-1,4-dimethanol (1,4-CHDM) cyclohexane-1,3-dimethanol etc.

[0021]Here since Tg of resin becomes high more compared with other substitution products 1 of cyclohexane and 4-substitution product have an effect in endurance. On the other hand since 1 and 3-substitution product serves as a form at which the resin skeleton broke and turned Tg becomes low but the viscosity of resin also tends to become low. Here since the glycol component which has a cyclohexane skeleton which is these 6 member fellows' alicycle fellows has bad solubility to the organic solvent of a ketone system and a toluene system the quantity which can be introduced into raw material polyester is limited.

[0022]For this reason as for the mole ratio of the glycol component shown with said chemical formula (1) in raw-material polyester of the polyurethane resin used in this invention 0.8 mol or less is preferred to 1 mol of dicarboxylic acid components. To a ketone system organic solvents since it is refractory the evil which cannot perform a next urethane-ized reaction produces the polyester obtained by the larger ratio than 0.8 mol.

[0023]It is composition ratio when acid components such as phthalic acid and adipic acid are 1 mol from the above thing as a presentation of the raw material polyester used in this invention and as for the alicycle fellows system glycol of said chemical formula (1) 0.8-0.1 are preferred and they are 0.6-0.3 more preferably. It becomes that Tg of the obtained resin is high and it is hard to be plasticized so that a ratio becomes high but on the other hand solubility worsens. On the contrary when small sufficient characteristic by adding alicycle fellows system glycol is not obtained.

[0024]In this invention a publicly known raw material can be used as a glycol component combined with alicycle fellows system glycol. For example ethylene glycol 1,3-propylene glycol 1,2-propylene glycol (it is called 1 and 2PG for short below) A 1,4-BURIRENGU recall (it is called 1,4-BG for short below) 1,5-pentaneglycol 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol neopentyl glycol (it calls for short the following NPG) 1,8-octaneglycol 1,9-nonanediol diethylene glycol There are cyclohexane-1,4-diol cyclohexane-1,4-dimethanol dimer acid diol trimethylolpropane (it is called TMP for short below) glycerin hexanetriol other glycol triol etc.

[0025]The polyester used by this invention has effective polyester (phthalate) of a phthalate system phthalate serves as rigid molecular structure as compared with a horse mackerel peat etc. its Tg of resin is higher than having the benzene ring and the endurance of a final magnetic recording medium has an effect. The dicarboxylic acid used Terephthalic acid (it is called TP for short below) Dicarboxylic acids such as succinic acid other than phthalic acid derivatives such as isophthalic acid (it is called IP for short below) and alt. phthalic acid adipic acid (it calls for short the following AA) sebacic acid and azelaic acid those acid ester anhydride etc. may be included.

[0026]The hydroxyl value of polyester is the total hydroxyl equivalent per unit weight as a unit it is expressed with the equivalent of KOH (potassium hydrate) and KOH mg/g is used for it. Both ends convert the molecular weight of polyester as what is a hydroxyl group and it is calculated from this hydroxyl value.

[0027]In this invention the hydroxyl value of polyester has preferred 10 - 500 KOH mg/g and is 50 - 300 KOH mg/g more preferably. When a hydroxyl value is low while the molecular weight of polyester becomes high and polyester's own composition becomes difficult The introduction amount of the urethane group after urethane-izing decreases the network by the hydrogen bond between molecules decreases the toughness and the strong cohesive force of a polyurethane resin layer decreases and it is not desirable.

[0028]Polyurethane resin will tend to become hard if a hydroxyl value is too high contrary to this. The hydroxyl value of this polyester has a higher hydroxyl value in order to choose suitably by a use and to raise heat resistance and cohesive energy and it is desirable to use the thing which has many points with a hardening agent constructing a bridge in intramolecular.

[0029]Next the polyurethane resin used for this invention is described.

[0030]As an active hydrogen compound which polyurethane resin is a resin compound which consists of an active hydrogen compound used as a raw material and diisocyanate and is used in this invention It consists of polyester which consists of glycol which has the alicycle fellows skeleton shown with said chemical formula (1) and dicarboxylic acid and glycol of water or the molecular weights 62-250. The glycol of the single molecule which contains polyester containing the third class amine or quaternary ammonium salt and the third class amine or quaternary ammonium salt as a source of polar group introduction is contained.

[0031]As a glycol component of concrete water or the molecular weights 62-250 The low molecule polyol quoted as a raw material of said polyester i.e. water. Ethylene glycol (EG) 1,3-propylene glycol (PG) 1,2-PG and 1,4-BUTANN diol (BG) 1,5-pentaneglycol 1,6-hexanediol (HG) 3-methyl-1,5-pentaneglycol Neopentyl glycol 1,8-octaneglycol 1,9-nonanediol diethylene glycol cyclohexane-1,4-diol cyclohexane-1,4-dimethanol Ethylene oxide or a propylene oxide addition of dimer acid diol TMP glycerin hexanetriol KUODO rollor bisphenol A etc. can be used.

[0032]As a diisocyanate compound for example 2,4-toluene diisocyanate (it is called 2 and 4-TDI for short below) 2,6-toluene diisocyanate (it is called 2 and 6-TDI for short below) Xylene 1,4-diisocyanate the xylene 1,3-diisocyanate 4 and

4'-diphenylmethane diisocyanate (it calls for short the following MDI) 2-diphenylmethane diisocyanate and 4,4'-diphenyl ether diisocyanate 2-nitrodiphenyl 4,4'-diisocyanate the 2,2'-diphenylpropane-4,4'-diisocyanate 3,3'-dimethyldiphenylmethane 4 and 4'-diisocyanate 4,4'-diphenylpropanediisocyanate m-phenylene diisocyanate p-phenylene diisocyanate the naphthylene 1,4-diisocyanate Aromatic diisocyanates such as naphthylene-1,5-diisocyanate and 3,3'-dimethoxydiphenyl-4,4'-diisocyanate Aliphatic series diisocyanates such as tetramethylene diisocyanate hexamethylene diisocyanate (it calls for short the following HDI) and lysine diisocyanate isophorone diisocyanate (it calls for short the following IPDI) hydrogenation-ized tolylene diisocyanate There are diisocyanates such as alicyclic fellows diisocyanates such as hydrogenation-ized xylenediisocyanate hydrogenation-ized diphenylmethane diisocyanate and tetramethyl xylenediisocyanate etc.

[0033] As an introducing method of a polar group carry out the ester interchange of the third class amine or the quarternary-ammonium-salt content glycol into polyesters such as a butylene horse mackerel peator. It is easily possible by using as a raw material the polymer component obtained by adding a several mol caprolactone etc. at a time to the active hydrogen of the third class amine quarternary-ammonium-salt content glycol amine and performing a urethane-ized reaction.

[0034] More generally there is also the method of introducing into polyurethane resin at a direct urethane-ized reaction by making a polar group content glycol compound a polar group content amino alcohol compound or a polar group content diamine compound into a chain elongation agent.

[0035] As a kind of the third class amine used as a polar group content active hydrogen compound there are fatty amine aromatic amine alkanolamine alkoxy alkylamine etc. More specifically N-methyldiethanolamine (NMDEA) N-methyldi isopropylamine (NMDPA) A diethylamino propanediol (DEAPD) N-(2-aminoethyl) ethanolamine There are N-methylethanol aminediisopropylaminea piperazine 2-methyl-piperazinea piperazine (hydroxyethyl)a bis(aminopropyl)piperazine N-methylaniline N-methylphenyl amine etc.

[0036] There are a method of introducing with ammonium salt from the start in the case of quarternary ammonium salt and the method of forming into 4 class with an alkylating agent etc. after introducing into polyurethane resin by the third class amine and on a synthetic method also when it is which it is used as an effective method.

[0037] As quarternary ammonium salt alkylamine salt and its quarternary ammonium salt There may be aromatic quarternary ammonium salt heterocyclic quarternary ammonium salt etc. and organic acids such as carboxylic acid other than halogens such as chlorine bromine iodine or halogen and phosphoric acid may be sufficient as counterion. When the quarternary ammonium salt which made halogen counterion is generally made into a polar group there is evil to which the oil can of a preservation container etc. rust easily.

[0038] As the fourth class-ized agent more concretely used in order to form the third class amine into 4 class Methyl iodide ethyl iodide ethyl bromide and p-tosyl chloride Alkylating agent such as p-toluenesulfonic-acid ethyltrialkyl phosphate Alt. acetate ester chlorocarbonic acid methyl ester chlorocarbonic acid ethyl ester Halomethane system carboxylic acids such as chlorocarbonic esters such as chlorocarbonic acid n-propyl ester chlorocarbonic acid isopropyl ester and chlorocarbonic acid 2-ethoxyethyl ester monochloroacetic acid and trifluoroacetic acid and ester of those and trialkyl phosphate can be used.

[0039] The amounts of polar groups of the third class amine in this invention and quarternary ammonium salt are 0.001 mmol/g - 1.0 mmol/g and are 0.01 mmol/g - 0.5 mmol/g preferably. When there are more amounts of polar groups than the above-mentioned value the dispersibility of a paint improves but coating nature worsens and there is a tendency a stripe becomes easy to generate. In being small the dispersibility of a paint worsens.

[0040] Next manufacture of polyurethane resin of this invention is described in detail. There are a solution synthetic method which obtains the active hydrogen compound used as the raw material of polyurethane and diisocyanate at reacting in arbitrary organic solvents as a synthesizing method of polyurethane resin and a solid synthetic method which direct-mixes raw materials and is made to react without using an organic solvent.

[0041] An active hydrogen compound and JISOSHIANETO compound such as glycol of the polyester polyol used as urethane stock water or the molecular weights 62-250 are made to react by a solution synthetic method concretely in the organic solvent which dissolves these. In a solid synthetic method polyurethane resin of a solid state is obtained by carrying out a direct reaction by mixing an aforementioned active hydrogen compound and diisocyanate compound with an extruder kneading machine etc.

[0042] Polyurethane resin in this invention the aforementioned diisocyanate component and active hydrogen compound component such as polyester of point ** The rate of equivalent ratio of the active hydrogen group in an active hydrogen compound component is obtained to the isocyanate group in a diisocyanate component by making it react on the overactive hydrogen group conditions exceeding 1.0.

[0043] This overactive hydrogen group condition is conditions required to become active hydrogen group content without an isocyanate group remaining in the manufactured polyurethane precursor and as for the rate of equivalent ratio of the active hydrogen group in the active hydrogen compound component to the isocyanate group in a diisocyanate component 1.0-2.0 are preferred. It is important to blend so that the conditions which are not gelled at the time of polyurethane precursor manufacture may be determined and this condition may be fulfilled with polyisocyanate component content with the average functional group number of an isocyanate group and the average functional group number of the active hydrogen compound component accompanying triol introduction etc.

[0044] Although the rate of a compounding ratio follows the gelling theory which J.P. Flory Khum etc. have calculated theoretically In practice a polyurethane precursor can be manufactured by making the reactant ratio of the reaction group

contained in isocyanate each molecule react to the aforementioned active hydrogen compound with the compounding ratio taken into consideration without gelling.

[0045] The polyurethane system ingredient of this invention is in a molten state and a bulk state it mixes each ingredient uniformly in the above-mentioned combination condition range with the solid synthetic method which carried out point ** can be made to be able to react and can be manufactured. Mix device such as a reaction vessel to which what kind of device may be used as a reaction apparatus as long as it can attain the above-mentioned homolytic reaction for example the agitating device was attached a kneader one axis or a multiaxial extrusion reaction machine are mentioned. Since a reaction is advanced early the metal catalyst and amine system catalyst which are regularly used in manufacture of polyurethane can also be used as a catalyst. the polyurethane resin used is polyurethane resin which is the number average molecular weights 5000-40000 -- desirable -- the number average molecular weights 10000-30000 -- they are the number average molecular weights 15000-25000 more preferably. Since the solution viscosity of resin will become high if a number average molecular weight becomes large handling worsens.

[0046] Next presentation combination of the magnetic recording medium of this invention is described. As ferromagnetic powder used by this invention gamma-FeOx ($x = 1.33-1.5$) Publicly known ferromagnetic materials such as a ferromagnetic alloy a barium ferrite a strontium ferrite etc. which use Co denaturation gamma-FeOx ($x = 1.33-1.5$) Fe or nickel or Co as the main ingredients (not less than 75%) can be used. To these ferromagnetic powder in addition to a predetermined atom aluminum Si S Sc Atom such as Ti V Cr Cu Y Mo Rh Pd Ag Sn Sb Te Ba nickel Ta W Re Au Hg Pb Bi La Ce P Mn Zn Co Sr and B may be included.

[0047] In this invention more useful magnetic powder is ferromagnetic particle metal powder and the effect in which the specific surface area according [σ] to 100 - 200 Am^2/kg and a BET adsorption method has prominent 45-60 m^2/g and coercive force at 90 - 200 kA/m is seen.

[0048] In addition in the magnetic recording medium in connection with this invention each publicly known thing can be conventionally adapted and binding materials other than the ferromagnetic powder mixed in a nonmagnetic substrate and a magnetic layer abrasive soap a spray for preventing static electricity a rust-proofer or the solvent used for adjusting a magnetic paint is not limited at all.

[0049] For example as a raw material of the above-mentioned nonmagnetic substrate what is generally used for a magnetic recording medium can be used. For example polyester such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate. Polyolefin such as polyethylene and polypropylene cellulose triacetate Cellulosic such as cellulose diacetate and cellulose acetate butylate They are light alloy such as metals such as vinyl system resins such as polyvinyl chloride and a polyvinylidene chloride polycarbonate polyimide polyamidoimide other plastics aluminum and copper an aluminum alloy and a titanium alloy ceramic single crystal silicon etc.

[0050] The addition of the polyurethane resin concerned in this invention is one to 20 weight section in a magnetic body impalpable powder weight ratio preferably and is five to 15 weight section more preferably. When there is little polyurethane resin the adhesive property over a nonmagnetic substrate is bad and endurance worsens. When there is much polyurethane resin in magnetic recording media such as a tape it becomes easy to generate the evil by the adhesion at the time of carrying out a mothball. For this reason the polyurethane resin concerned and compatibility are used combining a proper quantity of good resin.

[0051] As a binding material used for other magnetic layer each can use a publicly known material. Namely a polyvinyl chloride acetate copolymer a VCM/PVC acetic acid vinyl-vinyl alcohol copolymer a vinyl chloride vinylidene chloride copolymer a VCM/PVC acrylonitrile copolymer a VCM/PVC acetic acid vinyl-maleic acid copolymer an acrylic ester vinylidene chloride copolymer an acrylic acid ester acrylonitrile copolymer a methacrylic acid-vinylidene chloride copolymer a methacrylic acid ester styrene copolymer thermoplastic polyurethane Phenoxy resin polyvinyl fluoride a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer Butadiene Acrylonitrile an acrylonitrile butadiene methacrylic acid copolymer a polyvinyl butyral a cellulosic a styrene butadiene copolymer Polyester resin phenol resin an epoxy resin thermosetting polyurethane resin urea resin melamine resin alkyl resin urea-formaldehyde resin polyvinyl-acetal resin or these mixtures are mentioned.

[0052] Especially a cellulosic phenol resin an epoxy resin etc. which are supposed that polyurethane resin polyester resin an acrylonitrile butadiene copolymer etc. which are supposed that pliability is given and rigidity are given are desirable. The binding material of point ** may raise endurance or may make a suitable polar group introduce by making an isocyanate compound construct a bridge.

[0053] Here the layer (under coat) which uses as the main ingredients the publicly known binding material which carried out point ** may be provided between a nonmagnetic substrate and a lower layer for the reasons of raising adhesive strength depending on the case. As carbon black used for a magnetic layer what kind of carbon may be sufficient. Carbon black has acetylene black furnace black etc. by the process.

[0054] 30-150 ml/100 g of DBP oil absorption is 50-150 ml/100 g preferably here And 5-150 nm of mean particle diameter is 15-50 nm preferably and the specific surface area by a BET adsorption method has 40-300 m^2/g and an effective thing which is 100-250 m^2/g preferably. As for 0.1-1 g / and pH cc 2.0-10 are [water content / tap density] preferred 0.1 to 10%. As for carbon black with more DBP oil absorption viscosity becomes high and dispersibility gets worse remarkably. Even when small since dispersibility is bad a dispersing process takes time. Although dispersion time starts it as a smaller thing surface nature of mean particle diameter is good and surface nature worsens so that it becomes large. For this reason the range of point ** is preferred.

[0055] As carbon black which fulfills the above conditions For example Rahaeng (RAVEN) 1250 by a colon BIAN

carbon company (the particle diameter of 23 nm) BET value 135.0m²/g58.0 ml of DBP oil absorption/100 g1255 (particle diameter [of 23 nm]and BET value 125.0m²/g58.0 ml of DBP oil absorption/100 g)1020 (particle diameter [of 27 nm]and BET value 95.0m²/g60.0 ml of DBP oil absorption/100 g)1080 (particle diameter [of 28 nm]and BET value 78.0m²/g65.0 ml of DBP oil absorption/100 g)Rahaeng 1035Rahaeng 1040Rahaeng 1060Rahaeng 3300Rahaeng 450Rahaeng 780 gradeOr KONDAKU tech (CONDUCTEX) SC (particle diameter [of 20 nm] and BET value 220.0m²/g115.0 ml of DBP-oil-absorption/100 g) ** is also good. #80 by an Asahi carbon company (particle diameter [of 23 nm]and BET value 117.0m²/g.) 113.0 ml of DBP oil absorption/100 gMitsubishi Kasei #22B (the particle diameter of 40 nm) BET value 5.0m²/g131.0 ml of DBP oil absorption/100 g# 20B (particle diameter [of 40 nm]and BET value 56.0m²/g115.0 ml of DBP oil absorption/100 g)Black PARUZU(BLACK PEARLS)by Cabot Corp. L (the particle diameter of 24 nm) BET value 250.0m²/g60.0 ml of DBP oil absorption/100 gBlack PARUZU 800 (particle diameter [of 17.0 nm] and BET value 240.0m²/g75.0 ml of DBP oil absorption/100 g)black PARUZU 1000black PARUZU 1100black PARUZU 700and black PARUZU 905 grade may be sufficient.

[0056]In the magnetic recording medium of this inventiona nonmagnetic back coat layer may be provided in a field opposite to the magnetic layer side of a nonmagnetic substrate. The thickness of a back coat layer is 0.1-2.0 micrometersit is 0.3-1.0 micrometer preferablyand a publicly known thing can be used for it. A publicly known thing can be used as lubricant used in this invention. For examplehigher-fatty-acid estersilicone oilfatty acid denaturation siliconeFluorine content silicone or other fluorine system lubricantpolyolefinePolyglycolalkyl phosphoric ester and metal salt polyphenyl etherAmine system lubricantsuch as fluoridation alkyl etheralkyl carboxylic acid amine saltand fluoridation alkyl carboxylic acid amine saltand the alcohols (it does not matter although an unsaturation is includedrespectivelyeven if it has branched) of the carbon numbers 12-24higher fatty acid of the carbon numbers 12-24etc. can be used.

[0057]As a higher-fatty-acid ester component used in this inventionIt is the high-class fat ester species (it does not matter although an unsaturation is includedrespectivelyeven if it has branched) of the carbon numbers 12-32For example lauric acidmyristic acidpulmitic acidstearic acidIsostearic acidarachin acidoleic acidEIKO acidelaidic acidThere are methyl estersuch as HEBEN acidlinolic acidand Reno Reign acidethyl esterpropyl esterisopropyl esterbutylesterpentyl esterhexyl esterheptyl esteroctyl esteretc. As a concrete compound namethere are butyl stearatestearic acid pentylstearic acid heptylstearic acid octylstearic acid isooctylstearic acid butoxyethylmyristic acid octylmyristic acid isooctylpulmitic acid butyletc. Lubricant may be mixed with two or more lubricant.

[0058]As abrasive soap used for this inventionfor example alpha-aluminabeta-aluminaA fused aluminasilicon carbidechrome oxidecerium oxidealpha-iron oxideCorunduma diamonda quartz rocka garnetsilicon nitrideboron nitridecarbonization molybdenumboron carbidetungsten carbidetitanium oxideetc. are used as the main ingredientsand it is used with a Mohs hardness [of six or more] publicly known material being independentor combining.

[0059]Although 0.01-2 micrometers is preferred as for the mean particle diameter of these abrasive soapthe abrasive soap in which grain size differs if needed can be combinedor independent abrasive soap can also extend particle size distributionand it can be used.

[0060]Similarlyas a spray for preventing static electricitypublicly known sprays for preventing static electricity other than carbon black of point **such as a natural surface-active agenta nonionic surface-active agentand a cationic surface-active agentcan be used.

[0061]A publicly known coupling agent may be used in this invention. As a coupling agenta silane coupling agenta titanate system coupling agentan aluminate coupling agentetc. are mentioned. Hereas for the addition of the coupling agent to 100 copies of magnetic body weight concerned0.05-10.00 copies are preferredand it is 0.1-5.00 copies more preferably.

[0062]As a silane coupling agentgamma-methacryloxypropyl trimethoxy silaneVinyl silane compounds and beta-(34-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilanesuch as vinyltriethoxysilaneEpoxy silane compounds and gamma-aminopropyl triethoxysilanesuch as gamma-glycidoxypolytrimethoxysilaneMercapto silane compoundssuch as amino silane compoundssuch as a N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl di MEKISHI silaneand gamma-mercaptopropyltrimethoxysilaneetc. can use conveniently.

[0063]As a titanate system coupling agenttetra-n-butoxytitaniumTetraisopropoxy titaniumthe screw [2-[(2-aminoethyl) amino] ethano rate] and [2-[(2-aminoethyl) aminoethano rate 0] (2-propano rate) titaniumTris (isooctadecanoate 0) (2-propano rate) titaniumBis(ditridecyl phosphite 0")tetrakis (2-propano rate) dihydro ZENCHITANETOBis(dioctyl phosphite 0")tetrakis (2-propano rate) dihydro ZENCHITANETOTris (dioctyl phosphite 0") (2-propano rate) titaniumBis(dioctyl phosphite 0") [1.2-ethane diolate (2-)-00'] titaniumTris (dodecylbenzene sulfonate 0) (2-propano rate) titaniumThey are mentioned by tetrakis [22-screw [(2-propenyloxy) methyl]-1-butano rate titanate etc.and as goodsThe Ajinomoto Co.Inc. makethe PUREN act KR TTSKR 46BKR 55KR 41BKR38SKR 138SKR 238S338XKR 12KR 44KR 9SAand KR 34S grade can be used conveniently.

[0064]As an aluminate coupling agentaceto alkoxy aluminum JIISOPUROIPIRETO etc. are mentioned and the Ajinomoto Co.Inc. makePUREN act AL-Metc. can be conveniently used as goods.

[0065]As a method of adjusting a magnetic painteach can use a publicly known method. For examplea roll milla ball milla sand milla TRON milla high-speed stone milla basket millDISUPAa homomixera kneadera continuation kneaderan extrudera homogenizeran ultrasonic dispersion machineetc. can be used.

[0066]In spreading of a magnetic paintbefore carrying out directly on a nonmagnetic substratecorona discharge treatmentelectron-beam-irradiation processingetc. may be pretreated on under coatssuch as an adhesives layerand a

nonmagnetic substrate.

[0067]As the method of spreading to up to a nonmagnetic substrate an air doctor coat a braid coat a rod coat an extrusion coat an air knife coat a squeeze coat. Methods such as an impregnating coat a reverse roll coat a gravure coating a transfer roll coat and a cast coat can be mentioned. Methods other than these can also be used and simultaneous multistory spreading by an extrusion coat may be sufficient further.

[0068]In the magnetic recording medium of this invention in order to give *****-proof more with an average functional group numbers of two or more isocyanate hardening agent may also be included. That is each can use the polyol adduct of the polymeric object of polyisocyanate or polyisocyanate conveniently in this invention.

[0069]In this invention if an isocyanurate group is introduced the performance excellent in heat resistance or endurance can be demonstrated. Here when the isocyanurate group of the rate of a constant ratio and/or other isocyanate polymers are included in a polyisocyanate compound molecule the turning point of a grade which is not arrived at can be introduced into gelling into the generated polyurethane system ingredient. As a hardening agent aromatic polyisocyanate and aliphatic series polyisocyanate are mentioned and the adduct of these and an active hydrogen compound is preferred. As aromatic polyisocyanate toluene diisocyanate (TDI) 1,3-xylenediisocyanate 1,4-xylenediisocyanate 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) p-phenyl diisocyanate m-phenyl diisocyanate 1,5-naphthyl diisocyanate etc. can be mentioned. As aliphatic series polyisocyanate hexamethylene diisocyanate (HDI) dicyclohexylmethane diisocyanate cyclohexane diisocyanate isophorone diisocyanate (IPDI) etc. can be mentioned. As an active hydrogen compound which forms these and an adduct there are ethylene glycol 1,4-butanediol 1,3-butanediol neopentyl glycol diethylene glycol trimethylolpropaneglycerin etc. and the thing of an average molecular weight of the range of 100-5000 is preferred.

[0070]As an addition of a hardening agent in the weight ratio of binder resin zero copy - 20 copies are common and are 0-10 copies preferably. Here a theory top is the hardening agent weight used as the active hydrogen in a polyurethane resin composition (or binder resin composition) and the amount of isocyanates of the equivalent and serves as sufficient addition. However on actual manufacture in order that the isocyanate of a hardening agent component may react with moisture etc. the amount of isocyanates of active hydrogen and the equivalent is insufficient in many cases and it is effective to add the hardening agent of 10% - 50% excessive amount from the active hydrogen equivalent for this reason.

[0071]When the hardening agent which consists of polyisocyanates is used a stronger adhesive property is acquired after coating a magnetic paint by promoting a hardening reaction at the temperature of 40-80 °C for several hours.

[0072]This invention can improve improved efficiency such as the magnetic parametric performance of a magnetic recording medium and endurance by using the specific polyurethane resin which has an alicyclic fellows skeleton and thereby the magnetic recording medium which can respond to a high-density digital recording is provided.

[0073]

[Example] Next although the example and comparative example of this invention are explained in detail this invention is not limited to these examples. Especially as long as there is no notice the part in an example and % mean a "weight section" and "% of the weight" respectively.

[0074][Synthetic example of raw material polyester] It mixed in the container with an agitator a thermometer and a N₂ seal pipe at 5 mol of isophthalic acid 5 mol of terephthalic acid 14 mol of 4-CHDM(s) and a rate of 6 mol of neopentyl glycol and dissolved in it at 200 °C. Catalyst amount addition of the dibutyl tin dichloride was carried out and raw material polyester was compounded by dehydration under a nitrogen atmosphere.

[0075]Various raw material polyester of the presentation similarly shown in Table 1 - 4 was compounded.

[0076][Synthetic example of polyurethane resin] in a container with an agitator a thermometer and a N₂ seal pipe. phthalate (a presentation -- isophthalic acid/terephthalic acid = 1/1 and 4-CHDM / neopentyl glycol = -- 4/6 (a numerical value is a mole ratio)) of the molecular weight 2000 Hydroxyl value = it measured at a rate (56 KOH/mg/g) 1 mol and neopentyl glycol (NPG) 1 mol) it mixed so that it might become the amount of polar groups which showed the polar group content diol compound in Table 1 and it dissolved so that it might become 60% (% of the weight) of solid content with the solvent of MEK/TOL=1/1. Furthermore dibutyl tin JIRAURI rate 10ppm were added and it agitated at the temperature of 70 °C. MDI is set to R value (OH mol / NCO mol) = 0.95 at this glycol mixture -- quantity addition was carried out and churning was continued at 70 °C for 24 hours. It diluted to 30% of solid content by MEK/TOL=1/1 after ending reaction and polyurethane resin was compounded.

[0077]Similarly each polyurethane resin sample was compounded from raw material polyester of Table 1 - 4.

[0078]After the amount of polar groups carried out equivalent addition of the fourth class-ized agents of various kinds of it agitated at 60 °C for 20 hours and the polar group in polyurethane was made into quaternary ammonium salt.

[0079]Hereafter the polyurethane resin which has various kinds of amine system polar groups was compounded by a series of described methods and the same method. The presentation of each polyurethane resin was summarized in Table 1 - 4.

[0080]

[Table 1]

[0081]

[Table 2]

[0082]

[Table 3]

[0083]

[Table 4]

[0084]The synthetic example of polyurethane resin in the above-mentioned table is explained to the rough chemical formula of following ** 3 and is shown.

[0085]

[Formula 3]

[0086][-- the polyurethane resin which was molecular-weight-analyzed] was created -- THF -- 0.1wt% -- it dissolved polystyrene reduced molecular weight was measured by GPC and a number average molecular weight (Mn) and weight average molecular weight (Mw) were measured.

[0087]Next the magnetic recording medium which uses these polyurethane resin is shown.

[0088][Example of creation of a magnetic paint] According to the following presentation the magnetic paint for forming a magnetic layer was adjusted.

[0089]<Magnetic paint liquid> After kneading the following magnetic paint presentation with a continuation kneader it distributed using the sand mill four weight sections and myristic acid 1 weight section were added for polyisocyanate and it filtered with the filter which has an average caliber of 1 micrometer and was considered as the magnetic paint.

[0090]

metal magnetic powder 100 weight sections ($\sigma = 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $56 \text{ m}^2/\text{g}$, $H_c = 127 \text{ kA/m}$)

Chlorination BI system copolymer (refer to MR-110 by Nippon Zeon Co. Ltd. and Table 5-9)

Polyurethane resin (refer to Tables 1 - 4)

carbon black (BP-L by Cabot Corp.). The amount part of duplex Alumina (Sumitomo Chemical Co. Ltd. make AKP-30) Five weight sections Butyl stearate One weight section Methyl ethyl ketone 80 weight sections Methyl isobutyl ketone 80 weight sections Toluene The magnetic paint liquid which carried out 80 weight partial powder With the die coat it applied to the 10-micrometer-thick polyethylene terephthalate film at 3.0-micrometer thickness guard. After carrying out the cure of the obtained broad magnetic film it judged to 1/2-inch width and videotape was created.

[0091]The videotape of the comparative examples 1-20 which create Examples 1-33 by the presentation shown in Table 5 - 7 with the polyurethane resin shown in Table 1 - 4 and are shown in Table 8 and Table 9 with the same magnetic paint liquid composition as an example was created.

[0092]As mentioned above dispersibility, the static magnetism characteristic and still durability evaluation were performed about each created videotape of the example and the comparative example.

[0093][Dispersibility] After applying and drying magnetic paint liquid on a polyethylene terephthalate film (14.0 micrometers in thickness) the degree of brilliancy (gross) of the spreading side was measured with the degree of incidence of 45 degrees by Nippon Denshoku Industries digital deflection glossmeter VG-ID. The following valuation bases expressed each degree of brilliancy.

[0094]

O; degree of brilliancy More than 180% **, Not less than 150% less than [180%] x; The tape which carried out less than 150% [static magnetism characteristic] creation was measured on condition of 20 ** and 50%RH using the Toei Industry Inc. make and a super-[only for a room temperature] altitude type vibrating sample magnetometer (VSM-P10-15 auto).

[0095][still durability] -- following the following valuation bases after performing still playback for 60 minutes under the condition of 20 ** and 50%RH using beta cam VTR (the Sony Corp. make trade name BVW-75) -- a table -- the bottom.

[0096]

O; although there is also no loading of a head and it ran the whole distance for complete running **, 120 minutes for 120 minutes What [loading generated] x; measurement of the what [magnetic parametric performance] magnetic parametric performance the crack has generated in the tape side visually Using digital betacam VTR (the Sony Corp. make trade name DVW-500) the test frequency was 32 MHz and output difference with this comparative example 1 was measured by setting the output of the comparative example 1 to OdB.

[0097]The result evaluated about each evaluation criteria is shown in Table 5 - 9.

[0098]

[Table 5]

[0099]
[Table 6]

[0100]
[Table 7]

[0101]
[Table 8]

[0102]
[Table 9]

[0103] In the range shown by the claim, the highly efficient magnetic recording medium with which it is satisfied of any characteristic was obtained from the result of Table 5 - 9. Therefore, it turns out that the highly efficient videotape excellent in a magnetic parametric performance and endurance is obtained by this invention.

[0104]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, the polyester polyurethane resin which has a specific alicyclic skeleton and contains the third class amine or quaternary ammonium salt is used as a binding material of a magnetic recording medium.

Therefore, while raising dispersibility, improving manufacturing handling nature and raising productivity, improved efficiency such as the magnetic parametric performance of a magnetic recording medium and endurance can be planned. If the amount of polar groups of the third class amine and quaternary ammonium salt is especially made into 0.001 - 1.0 mmol/g, both dispersibility and coating nature can be raised, and generating of a stripe can be suppressed effectively. If especially the number average molecular weight of polyurethane resin is set to 5000-40000, it can suppress that the solution viscosity of resin becomes high, solubility can be improved, and handling nature can be raised. By furthermore making the addition of polyurethane resin into one to 20 weight section by a magnetic body impalpable powder weight ratio, generating of the evil by the adhesion at the time of being able to improve the adhesive property and endurance to a nonmagnetic substrate and carrying out a mothball can be prevented.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-247315

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 1 1 B 5/702

G 1 1 B 5/702

C 0 9 D 5/23

C 0 9 D 5/23

175/06

175/06

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平9-48985

(22)出願日 平成9年(1997)3月4日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 加藤 篤

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

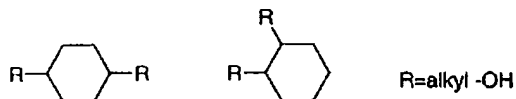
【課題】 ビデオテープやオーディオテープ、コンピューターテープ等の磁気記録媒体の電磁変換特性並びに耐久性等の性能向上を図る。

【解決手段】 非磁性支持体上に、磁性体微粉末と結合剤を溶剤中に分散せしめた磁性塗料を塗布してなる塗布型磁気記録媒体において、前記結合剤として、特定の脂環族骨格を有し、かつ三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有するポリエステルポリウレタン樹脂を用いた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非磁性支持体上に、磁性体微粉末と結合剤を溶剤中に分散せしめた磁性塗料を塗布してなる塗布型磁気記録媒体において、前記結合剤は、以下の化学式で示した脂環族骨格を有し、かつ三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有するポリエステルポリウレタン樹脂であることを特徴とする磁気記録媒体。

【化1】



【請求項2】前記ポリウレタン樹脂に含有される三級アミンまたは四級アンモニウム塩が、0.001～1.0 mmol/gであることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】前記ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、5000～40000であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】前記ポリウレタン樹脂を、磁性体微粉末重量比で1～20重量部含有することを特徴とする請求項1、2または3に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体に関し、特に非磁性支持体上に磁性体微粉末と結合剤を溶剤中に分散せしめた磁性塗料を塗布してなる塗布型磁気記録媒体に関するものである。より詳しくは、ビデオテープ、オーディオテープ、フロピディスク、コンピュータ用データストレージテープ等に使用され、その電磁変換特性および耐久性の向上を図った磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ハイビジョンVTRやデジタルVTRに代表される高性能化に伴い、磁気記録媒体の特性向上が求められている。このため、塗布型より高出力な電磁変換特性が得られる蒸着型の磁気記録媒体の開発が盛んに行なわれている。

【0003】しかしながら、蒸着型の磁気記録媒体は、鉄やコバルト、ニッケルのような磁性を有する金属を非磁性支持体上に真空中で蒸着して形成するため、その磁性表面においては表面エネルギーが高く、摩擦から生ずる耐久性の劣化が問題となっている。

【0004】さらに、蒸着工程では、真空装置や金属を蒸気にするためのレーザーなどの複雑で高価な装置を必要とし、また生産性も他の塗布型の磁気記録媒体と比較して悪い。

【0005】このため、高性能な塗布型の磁気記録媒体の開発が盛んに検討されてきた。近年では、高密度大容

量を目指して、より記録波長の短波長化が進んでいるため、使用される磁性粉のサイズも微粒子化が図られている。

【0006】このような状況の中で、これら高性能微粒子を十分に分散させる上で重要な課題となる技術として、分散性と耐久性とを兼ね備えた磁気記録用バインダー樹脂の開発が望まれている。

【0007】従来、磁気記録用バインダー樹脂として一般的な樹脂としては、塩化ビニル系共重合体、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂（特開平5-319777号公報）、フェノキシ樹脂、ポリアセタール樹脂（特開平5-329318号公報）等があり、これらを単独または混合して使用している。

【0008】これらの樹脂の中で、ポリウレタン樹脂は、広範囲の物性を有し各種の官能基の導入が可能であるため、これまで数多くの検討がなされてきた。また、高性能な磁気記録媒体を得るためには、各種の樹脂成分との溶解性を改善し、かつ、低粘度、高固形分分散を可能とするため樹脂の低粘度化が必要になる。

【0009】例えば、特開平7-235044号公報では、極性基として三級アミンを極性基として有するポリウレタン樹脂を用いることにより優れた電磁変換特性が得られることが開示されている。さらに、近年では、使用される磁性粉のサイズも微粒子化が図られているため、低粘度、高固形分での分散が必要とされている。このため、例えば、特開平3-190983号公報および特開平3-203811号公報ではアルキルホスフィン基を導入した特定の組成のポリウレタン樹脂を用いる方法が開示されている。

【0010】同様に、分散性に効果のある結合剤としては、特開平7-50010号公報では、特定のアミンを用いたウレタンウレアについて開示しており、これまでも多くの検討がなされてきた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで検討されてきたいずれの結合剤でも、分散性をよくするためには、極性基導入量が多量になることから、バインダー樹脂粘度が高くなり製造上の取扱い性も悪くなることが知られており、十分な効果が得られないことが多かった。

【0012】また、樹脂粘度に関しても、数種類の結合剤と混合した場合、良好に混合されず磁性塗料のチキソ性が大きくなるため、高速塗布が図られず生産性が悪くなることがあった。

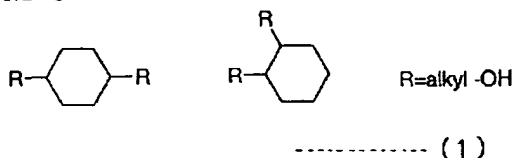
【0013】本発明は、上記従来技術の欠点を改善するためになされたものであって、ビデオテープやオーディオテープ、コンピュータテープ等の磁気記録媒体の電磁変換特性並びに耐久性等の性能向上を図った磁気記録媒体の提供を目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明では、非磁性支持体上に、磁性体微粉末と結合剤を溶剤中に分散せしめた磁性塗料を塗布してなる塗布型磁気記録媒体において、前記結合剤は、以下の化2の化学式(1)で示した脂環族骨格を有し、かつ三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有するポリエステルポリウレタン樹脂であることを特徴とする磁気記録媒体を提供する。

【0015】

【化2】



【0016】このような構成において、六員環の脂環族であるシクロヘキサン骨格は、熱力学的に安定な椅子型(チェアー型)と立体障害により、船型(ボート型)、ねじれ型(ツイストボート型)等、特定の形状で安定することから、立体的にリジットな骨格である。また、エーテル結合やエステル結合などと比較して、炭素-炭素の結合のみであることから、化学的にも安定である。

【0017】このような特定構造の脂環族骨格を有するポリウレタン樹脂を用いることにより、化学的に安定し、分散性を高め電磁変換特性の向上等のための極性基を導入してもバインダー粘度の過度な上昇等の弊害を来すことなくハンドリング性を向上させて、電磁変換特性の向上を図ることができる。

【0018】また、このように立体的にリジットな構造をしていることから、シクロヘキサン骨格を有するポリマー樹脂は、一般にそのガラス転移温度(Tg)が高くなり、硬くて強靱なものとなる。これにより、磁気テープ等の磁気記録媒体を構成した場合に、特に摩擦によるテープの局部的な温度上昇に対する劣化が防止され耐久性の向上が図られる。

【0019】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明で使用されるポリウレタン樹脂の原料となるポリエステル樹脂について述べる。ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とグリコールがエステル化反応により脱水縮合することにより得られる樹脂化合物である。一般的にはエステルの両末端は水酸基として、後のウレタン化反応の際の反応点となる。

【0020】本発明では、フタル酸またはアジピン酸等のジカルボン酸を酸成分とし、グリコール成分として前記化学式(1)に示した脂肪族系グリコールを用いる。この化学式(1)で表わされるグリコール成分としては、シクロヘキサンの1, 4-, 1, 3-置換体であり、例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール

(1, 4-CHDM)、シクロヘキサン-1, 3-ジメタノール等がある。

【0021】ここで、シクロヘキサンの1, 4-置換体は、その他の置換体と比べてより樹脂のTgが高くなることから、耐久性に効果がある。一方、1, 3-置換体は樹脂骨格が折れ曲った形となることから、Tgは低くなるが、樹脂の粘度も低くなる傾向がある。ここで、この六員族の脂環族であるシクロヘキサン骨格を有するグリコール成分は、ケトン系及びトルエン系の有機溶剤に対して溶解性が悪いことから、原料ポリエステル中に導入できる量が限定されてくる。

【0022】このため、本発明において使用されるポリウレタン樹脂の原材料ポリエステルでは、前記化学式(1)で示されるグリコール成分のモル比はジカルボン酸成分1モルに対して、0.8モル以下が好ましい。

0.8モルより大きい比率で得られたポリエステルは、ケトン系有機溶媒に対して難溶であることから、後のウレタン化反応が出来ない弊害が生じる。

【0023】以上のことから、本発明において使用される原料ポリエステルの組成としては、フタル酸、アジピン酸等の酸成分を1モルとしたときの組成比で、前記化学式(1)の脂環族系グリコールは0.8~0.1が好ましく、より好ましくは0.6~0.3である。比率が高くなる程、得られた樹脂のTgは高く、かつ、可塑化されにくくなるが、一方では溶解性は悪くなる。逆に、少ない場合には脂環族系グリコールを添加することによる十分な特性が得られない。

【0024】本発明において、脂環族系グリコールと組み合わせられるグリコール成分としては、公知の原料が使用できる。例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール(以下1, 2PGと略称する)、1, 4-ブチレングリコール(以下1, 4-BGと略称する)、1, 5-ペンタングリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール(以下NPGと略称する)、1, 8-オクタングリコール、1, 9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン(以下TMPと略称する)、グリセリン、ヘキサントリオールその他のグリコール及びトリオール等がある。

【0025】また、本発明で使用されるポリエステルは、フタル酸系のポリエステル(フタレート)が有効であり、フタレートはベンゼン環を有することより、アジペート等と比較してリジットな分子構造となり、樹脂のTgが高く、最終的な磁気記録媒体の耐久性に効果がある。また、使用されるジカルボン酸は、テレフタル酸(以下TPと略称する)、イソフタル酸(以下IPと略称する)、オルトフタル酸等のフタル酸誘導体以外の、例えば、コハク酸、アジピン酸(以下AAと略称す

る)、セバシン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸、それらの酸エステル、酸無水物等を含んでも構わない。

【0026】ポリエステルの水酸基価は、単位重量当たりの総水酸基当量で、単位としてはKOH(水酸化カリウム)の当量で表わし、KOHmg/gを用いる。ポリエステルの分子量は、両末端が水酸基であるものとして換算して、この水酸基価より求められる。

【0027】本発明において、ポリエステルの水酸基価は10~500KOHmg/gが好ましく、より好ましくは50~300KOHmg/gである。水酸基価が低い場合には、ポリエステルの分子量が高くなり、ポリエステル自身の合成が困難になるとともに、ウレタン化後のウレタン基の導入量が減少し、分子間の水素結合によるネットワークが少なくなり、ポリウレタン樹脂層の強靱性や強い凝集力が減少し好ましくない。

【0028】またこれとは逆に水酸基価が高すぎると、ポリウレタン樹脂は硬くなる傾向がある。このポリエステルの水酸基価は用途により適当に選択する必要がある。耐熱性や凝集エネルギーを高めるには、より水酸基価が高く、分子内に硬化剤との架橋点を多く有する物を用いることが望ましい。

【0029】次に、本発明に使用されるポリウレタン樹脂について述べる。

【0030】ポリウレタン樹脂は、原料となる活性水素化合物とジイソシアネートからなる樹脂化合物であり、本発明において使用される活性水素化合物としては、前記化学式(1)で示した脂環族骨格を有するグリコールとジカルボン酸からなるポリエステルと、水または分子量62~250のグリコールからなる。また、極性基導入源として、三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有したポリエステルや、三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有する単分子のグリコールを含有する。

【0031】具体的水または分子量62~250のグリコール成分としては、前記ポリエステルの原料として挙げた低分子ポリオールすなわち、水、エチレングリコール(EG)、1,3-プロピレングリコール(PG)、1,2-PG、1,4-ブタンジオール(BG)、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール(HG)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタングリコール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、TMP、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロールあるいはビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等を用いることができる。

【0032】ジイソシアネート化合物として例えば、2,4-トルエンジイソシアネート(以下2,4-TDIと略称する)、2,6-トルエンジイソシアネート(以下2,6-TDIと略称する)、キシレン-1,4-

-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略称する)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略称する)、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと略称する)、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等のジイソシアネート等がある。

【0033】極性基の導入方法としては、ブチレンアジペート等のポリエステル中に三級アミンもしくは四級アンモニウム塩含有グリコールをエステル交換したり、三級アミンもしくは四級アンモニウム塩含有グリコールもしくはアミンの活性水素にカプロラクトンなどを数モルずつ付加したりすることで得られるポリマー成分を原料とし、ウレタン化反応を行うことで容易に可能である。

【0034】また、より一般的には極性基含有グリコール化合物や極性基含有アミノアルコール化合物または極性基含有ジアミン化合物を鎖延長剤として、直接ウレタン化反応でポリウレタン樹脂中に導入する方法もある。

【0035】極性基含有活性水素化合物として用いられる三級アミンの種類としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルカノールアミン、アルコキシアルキルアミン等がある。より具体的には、N-メチルジエタノールアミン(NMDEA)、N-メチルジイソプロピルアミン(NMDPA)、ジエチルアミノプロパンジオール(DEAPD)、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ピペラジン、2-メチル-ピペラジン、(ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-メチルアニリン、N-メチルフェニルアミンなどがある。

【0036】また、四級アンモニウム塩の場合、はじめからアンモニウム塩で導入する方法と、三級アミンでポリウレタン樹脂中に導入した後、アルキル化剤等により四級化する方法があり、合成法上、どちらの場合も有効な方法として用いられる。

【0037】四級アンモニウム塩としては、脂肪族アンモニウム塩及びその四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、複素環四級アンモニウム塩などがあり、カウンターイオンとしては塩素や臭素、ヨウ素などのハロゲン元素やハロゲン以外のカルボン酸、リン酸などの有機酸でも構わない。一般に、ハロゲンをカウンターイオンとした四級アンモニウム塩を極性基とした場合、保存容器の石油缶などがさびやすくなる弊害がある。

【0038】より具体的に、三級アミンを四級化するために使用される四級化剤としては、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化p-トルエンスルホニル、p-トルエンスルホン酸エチル等のアルキル化剤、リン酸トリエステル、オルト酢酸エステル、クロロ炭酸メチルエステル、クロロ炭酸エチルエステル、クロロ炭酸n-プロピルエステル、クロロ炭酸イソプロピルエステル、クロロ炭酸2-エトキシエチルエステル等のクロロ炭酸エステル、モノクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロメタン系カルボン酸及びそのエステル、リン酸トリエステル類などが使用できる。

【0039】本発明における三級アミン及び四級アンモニウム塩の極性基量は、 $0.001\text{mmol/g} \sim 1.0\text{mmol/g}$ であり、好ましくは $0.01\text{mmol/g} \sim 0.5\text{mmol/g}$ である。極性基量が上記の値より多い場合、塗料の分散性は向上するが、コーティング性は悪くなり、スジが発生しやすくなる傾向がある。少ない場合には、塗料の分散性は悪くなる。

【0040】次に、本発明のポリウレタン樹脂の製造について詳しく述べる。ポリウレタン樹脂の合成方法としては、ポリウレタンの原料となる活性水素化合物とジイソシアネートを任意の有機溶媒中で反応されることで得る溶液合成法と、有機溶媒を使用することなしに、原料同士を直接混合、反応させる固形合成法がある。

【0041】具体的に溶液合成法では、ウレタン原料となるポリエステルポリオールと水または分子量62～250のグリコール等の活性水素化合物と、ジイソシアネート化合物を、これらを溶解する有機溶媒中で反応させる。また、固形合成法では、前記の活性水素化合物とジイソシアネート化合物を、押し出し機や混練機等で混合することで直接反応させることで、固形状のポリウレタン樹脂を得る。

【0042】本発明におけるポリウレタン樹脂は、前記のジイソシアネート成分と先述のポリエステルなどの活性水素化合物成分とを、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対して活性水素化合物成分中の活性水素基の当量比率が1.0を越える活性水素基過剰条件で反応させて得られる。

【0043】この活性水素基過剰条件は、製造されたポリウレタン前駆体にイソシアネート基が残存せずに活性水素基含有となるのに必要な条件であり、ジイソシアネート成分中のイソシアネート基に対する活性水素化合物

成分中の活性水素基の当量比率は、1.0～2.0が好ましい。ポリイソシアネート成分含有に伴い、イソシアネート基の平均官能基数とトリオール導入等に伴う活性水素化合物成分の平均官能基数によって、ポリウレタン前駆体製造時にゲル化しない条件を決定し、この条件を満たすように配合することが重要である。

【0044】その配合比率はJ. P. Flory, K. H. um等が理論的に計算しているゲル化理論に従うが、実際は、前記の活性水素化合物とイソシアネート各分子に含まれる反応基の反応性比を考慮にいれた配合比で反応させることによって、ポリウレタン前駆体はゲル化することなく製造できる。

【0045】本発明のポリウレタン系成分は、熔融状態、バルク状態で、先述した固形合成法により上記の配合条件範囲で各成分を均一に混合し反応させて製造することができる。反応装置としては、上記の均一反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸または多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。反応を早く進めるため、触媒として、ポリウレタンの製造において常用される金属触媒やアミン系触媒を用いることもできる。使用されるポリウレタン樹脂は、数平均分子量5,000～40,000であるポリウレタン樹脂で、好ましくは数平均分子量10,000～30,000、より好ましくは数平均分子量15,000～25,000である。数平均分子量が大きくなると樹脂の溶液粘度が高くなるためハンドリングが悪くなる。

【0046】次に、本発明の磁気記録媒体の組成配合について述べる。本発明で使用される強磁性粉末としては、 $\gamma\text{-FeOx}$ ($x=1.33 \sim 1.5$)、Co変性 $\gamma\text{-FeOx}$ ($x=1.33 \sim 1.5$)、FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性材料が使用できる。またこれらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ni、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、P、Mn、Zn、Co、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。

【0047】本発明においてより有用な磁性粉は強磁性の微粒子メタル粉であり、 σ_s が $100 \sim 200\text{Am}^2/\text{kg}$ 、BET法による比表面積が $45 \sim 60\text{m}^2/\text{g}$ 、抗磁力が $90 \sim 200\text{kA/m}$ で顕著な効果がみられる。

【0048】その他、本発明にかかわる磁気記録媒体において、非磁性支持体、磁性層に混入される強磁性粉末以外の、結合剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤、あるいは磁性塗料を調整するのに使用される溶剤は従来公知のものがいづれも適応可能で何ら限定されない。

【0049】例えば上記非磁性支持体の素材としては、

一般に磁気記録媒体に使用されるものを使用することができ、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリアミドイミド、その他のプラスチック、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等である。

【0050】本発明での当該ポリウレタン樹脂の添加量は、好ましくは磁性体微粉末重量比で1~20重量部であり、より好ましくは5~15重量部である。ポリウレタン樹脂が少ない場合、非磁性支持体に対する接着性が悪く、また耐久性が悪くなる。また、ポリウレタン樹脂が多い場合、テープなどの磁気記録媒体では長期保存した場合の粘着による弊害が発生しやすくなる。このため、当該ポリウレタン樹脂と相溶性が良い樹脂を、適量組み合わせて使用される。

【0051】その他の磁性層に用いる結合剤としては、いずれも公知の材料が使用出来る。即ち、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン共重合体、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリブチレン、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0052】なかでも、柔軟性を付与するとされているポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等と剛性を付与するとされているセルロース誘導体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が望ましい。先述の結合剤は、イソシアネート化合物を架橋させることにより耐久性を向上させたり、あるいは、適当な極性基を導入させたものであってもよい。

【0053】ここで、場合によっては、接着強度を上げる等の理由で、非磁性支持体と下層との間に、先述した公知の結合剤を主成分とする層（下塗り層）を設けても構わない。磁性層に用いられるカーボンブラックとして

は、どのようなカーボンでも構わない。カーボンブラックは、その製法により、アセチレンブラック、ファーネスブラックなどがある。

【0054】ここで、DBP吸油量が、30~150ml/100g、好ましくは50~150ml/100gで、且つ、平均粒子径が5~150nm、好ましくは15~50nmで、BET法による比表面積が40~300m²/g、好ましくは、100~250m²/gであるものが効果的である。また、含水率は0.1~10%、タッパ密度は0.1~1g/cc、pHは2.0~10が好ましい。DBP吸油量がより多いカーボンブラックは粘度が高くなり、分散性が著しく悪化する。少ない場合でも、分散性が悪い場合分散工程に時間がかかる。平均粒子径は、より小さいもの程分散時間がかかるが表面性が良く、大きくなる程表面性が悪くなる。このため、先述の範囲が好ましい。

【0055】以上のような条件を満たすカーボンブラックとしては、例えば、コロンビアンカーボン社製ラーベン(RAVEN)1250(粒径23nm、BET値135.0m²/g、DBP吸油量58.0ml/100g)、1255(粒径23nm、BET値125.0m²/g、DBP吸油量58.0ml/100g)、1020(粒径27nm、BET値95.0m²/g、DBP吸油量60.0ml/100g)、1080(粒径28nm、BET値78.0m²/g、DBP吸油量65.0ml/100g)、ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060、ラーベン3300、ラーベン450、ラーベン780等、または、コンダクテック(CONDUCTEX)SC(粒径20nm、BET値220.0m²/g、DBP吸油量115.0ml/100g)でもよい。また、旭カーボン社製#80(粒径23nm、BET値117.0m²/g、DBP吸油量113.0ml/100g)、三菱化成製#22B(粒径40nm、BET値5.0m²/g、DBP吸油量131.0ml/100g)、#20B(粒径40nm、BET値56.0m²/g、DBP吸油量115.0ml/100g)、キャボット社製ブラックパールズ(BLACK PEARLS)L(粒径24nm、BET値250.0m²/g、DBP吸油量60.0ml/100g)、ブラックパールズ800(粒径17.0nm、BET値240.0m²/g、DBP吸油量75.0ml/100g)、ブラックパールズ1000、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ700、ブラックパールズ905等でもよい。

【0056】本発明の磁気記録媒体において、非磁性支持体の磁性層側と反対の面に、非磁性のバックコート層を設けても構わない。バックコート層の厚みは、0.1~2.0μmで、好ましくは0.3~1.0μmであり、公知のものが使用できる。本発明において用いる潤滑剤としては公知のものが使用できる。例えば、高級脂

脂肪酸エステル、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコン、弗素含有シリコン、またはその他の弗素系潤滑剤、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよび金属塩、ポリフェニルエーテル、弗化アルキルエーテル、アルキルカルボン酸アミン塩及び弗化アルキルカルボン酸アミン塩等のアミン系潤滑剤、並びに炭素数12～24のアルコール類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもかまわない）、炭素数12～24の高級脂肪酸などが使用出来る。

【0057】本発明において使用される高級脂肪酸エステル成分としては、炭素数12～32の高級脂肪酸エステル類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもかまわない）であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、オレイン酸、エイコ酸、エライジン酸、ヘベン酸、リノール酸、リノレイン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル等がある。具体的な化合物名としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸イソオクチル、パルミチン酸ブチル等がある。また潤滑剤は、複数の潤滑剤と混合してもかまわない。

【0058】本発明に使用される研磨剤としては、例えば、 α -アルミナ、 β -アルミナ、熔融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、ダイヤモンド、ケイ石、ガーネット、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化モリブデン、炭化ホウ素、炭化タングステン、酸化チタン等を主成分にして、モース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せて使用される。

【0059】これら研磨剤の平均粒径は、0.01～2 μm が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒度分布を広げたりして用いることが出来る。

【0060】同様に、帯電防止剤としては、先述のカーボンブラックの他に、天然界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等の公知の帯電防止剤が使用できる。

【0061】本発明においては公知のカップリング剤を使用しても構わない。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。ここで、当該磁性体重量100部に対するカップリング剤の添加量は、0.05～10.00部が好ましく、より好ましくは0.1～5.00部である。

【0062】シランカップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物や β -(3, 4

-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物や γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメキシシランなどのアミノシラン化合物や γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物などが好適に用いることができる。

【0063】チタネート系カップリング剤としては、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス[2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート][2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート-0](2-プロパノレート)チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(ジオクチルホスファイト-0") (2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジオクチルホスファイト-0") [1, 2-エタンジオレート(2-)-0, 0']チタニウム、トリス(ドデシルベンゼンスルフォネート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、テトラキス[2, 2-ビス[(2-プロペニルオキシ)メチル]-1-ブタノレートチタネート等が挙げられ、商品としては、味の素社製、プレナクトKR TTS、KR 46B、KR 55、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等を好適に用いることができる。

【0064】アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、商品としては、味の素社製、プレナクトAL-M等を好適に用いることができる。

【0065】磁性塗料を調整する方法としては、いずれも公知の方法が利用できる。例えば、ロールミル、ボールミル、サンドミル、トロンミル、高速ストーンミル、バスケットミル、ディスパー、ホモミキサー、ニーダー、連続ニーダー、エクストルーダー、ホモジナイザー及び超音波分散機等を用いることが出来る。

【0066】磁性塗料の塗布では、非磁性支持体上に直接行う前に、接着剤層等の下塗り層や、非磁性支持体上に、コロナ放電処理や電子線照射処理等の前処理をほどこしても構わない。

【0067】非磁性支持体上への塗布の方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーロールコート、グラビアコート、トランスファーロールコート、キャストコート等の方法を挙げることができ、これら以外の方法も使用でき、さらに、押し出しコートによる同時重層塗布でもよ

い。

【0068】本発明の磁気記録媒体では、より耐溶剤性を持たせるため平均官能基数2以上のイソシアネート系硬化剤を含んでもよい。すなわち、ポリイソシアネートのポリメリック体やポリイソシアネートのポリオールアダクトは、いずれも本発明において好適に使用できる。

【0069】また、本発明ではイソシアヌレート基を導入すると、耐熱性や耐久性に優れた性能が発揮できる。ここで、ポリイソシアネート化合物分子中に一定比率のイソシアヌレート基及び／またはその他のイソシアネート重合体を含む場合には、生成したポリウレタン系成分中にゲル化には達しない程度の分岐点を導入できる。硬化剤としては、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートが挙げられ、これらと活性水素化合物との付加体が好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート(TDI)、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、p-フェニルジイソシアネート、m-フェニルジイソシアネート、1,5-ナフチルジイソシアネート等を挙げることができる。また、脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等を挙げることができる。これらと付加体を形成する活性水素化合物としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等があり、平均分子量は、100～5,000の範囲のものが好ましい。

【0070】硬化剤の添加量としては、バインダー樹脂の重量比で0部～20部が一般的であり、好ましくは0～10部である。ここで、理論上は、ポリウレタン樹脂組成物(もしくは結着剤樹脂組成物)中の活性水素と当量のイソシアネート量となる硬化剤重量で、十分な添加量となる。しかしながら実際の製造上では、水分などにより硬化剤成分のイソシアネートが反応してしまうため、活性水素と当量のイソシアネート量では、不十分である場合が多く、このため活性水素当量より10%～50%過剰量の硬化剤を添加するのが効果的である。

【0071】さらに、ポリイソシアネートからなる硬化剤を使用した場合、磁性塗料をコーティング後、40～80℃の温度で数時間硬化反応を促進させることにより、より強い接着性が得られる。

【0072】本発明は、脂環族骨格を有する特定のポリウレタン樹脂を使用することにより、磁気記録媒体の電磁変換特性並びに耐久性等の性能向上を向上することができ、これにより、高密度デジタル記録に対応できる磁気記録媒体が提供される。

【0073】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の部及び%はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0074】〔原料ポリエステル合成例〕攪拌機、温度計、窒素シール管のついた容器に、イソフタル酸5モル、テレフタル酸5モル、1,4-CHDM4モル、ネオペンチルグリコール6モルの割合で混合し、200℃で溶解した。ジブチル錫ジクロリドを触媒量添加し、窒素雰囲気下、脱水反応により原料ポリエステルを合成した。

【0075】同様にして表1～表4に示した組成の各種原料ポリエステルの合成した。

【0076】〔ポリウレタン樹脂の合成例〕攪拌機、温度計、窒素シール管のついた容器に、分子量2,000のフタレート(組成はイソフタル酸/テレフタル酸=1/1、1,4-CHDM/ネオペンチルグリコール=4/6(数値はモル比)、水酸基価=56KOHmg/g)1molとネオペンチルグリコール(NPG)1molの割合で計量し、極性基含有ジオール化合物を表1に示した極性基量となるように混合し、MEK/TOL=1/1の溶媒により固形分60%(重量%)になるように溶解した。さらにジブチル錫ジラウリレート10ppmを加え温度70℃で攪拌した。このグリコール混合物にMDIをR値(OHモル/NCOMOL)=0.95となる量添加し、70℃で24時間攪拌を継続した。反応終了後、MEK/TOL=1/1により固形分30%に希釈し、ポリウレタン樹脂を合成した。

【0077】同様にして、表1～表4の原料ポリエステルより、各ポリウレタン樹脂サンプルを合成した。

【0078】また、各種の四級化剤を極性基量の当量添加したのち、60℃で20時間攪拌し、ポリウレタン中の極性基を四級アンモニウム塩とした。

【0079】以下、述べた一連の方法と同様の方法により、各種のアミン系極性基を有するポリウレタン樹脂を合成した。各ポリウレタン樹脂の組成を表1～表4にまとめた。

【0080】

【表1】

【0081】
【表2】

ポリウレタン組成		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7
原料ポリエステル組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	←	←	←	←	TP/IP 0.4/0.6	IP/TP/AA 0.3/0.3/0.4
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	←	←	←	←	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6	1,4-CHDM/HG 0.6/0.4
原料ポリエステル (モル比)		0.5	←	←	←	←	1.0	0.5
鎖延長剤 (モル比)		NPG 0.5	←	←	←	←	←	BG 0.2
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.81	←	←	←	←	TDI 0.94	HDI 0.95
極性基 (mmol/g)		NMDEA (0.1)	←	←	←	←	←	←
分子重 (GPC)	Mn ($\times 10^4$)	5,000	21,000	39,000	45,000	4,300	19,500	23,000
	Mw ($\times 10^4$)	10,200	42,000	80,000	91,000	9,000	39,200	47,100

【0082】
【表3】

ポリウレタン組成		樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14
原料ポリエステル組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	←	←	←	←	TP/IP 0.4/0.6	IP/TP/AA 0.3/0.3/0.4
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.5/0.5	←	←	←	←	1,2-CHDM/EG 0.4/0.6	1,4-CHDM/HG 0.6/0.4
原料ポリエステル (モル比)		0.5	←	←	←	←	1.0	0.5
鎖延長剤 (モル比)		NPG 0.5	←	←	←	←	←	BG 0.2
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.81	←	←	←	←	TDI 0.94	HDI 0.95
極性基 (mmol/g)		NMDEA+TsEt (0.1)	←	←	←	←	NMDEA+TsCl ←	←
分子重 (GPC)	Mn ($\times 10^4$)	5,500	21,800	39,400	46,200	4,700	20,000	24,000
	Mw ($\times 10^4$)	11,200	47,000	81,000	92,000	9,900	39,900	50,000

TsCl=塩化p-トルエンスルホン酸、TsEt=p-トルエンスルホン酸エチル

ポリウレタン組成		樹脂15	樹脂16	樹脂17	樹脂18	樹脂19	樹脂20	樹脂21
原料ポリエステル 組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	TP/IP 0.5/0.5	←	←	←	←	←	←
	グリコール成分 (組成比)	1,4-CHDM/NPG 0.4/0.6	←	←	←	←	←	←
原料ポリエステル (モル比)		1.0	←	←	←	←	←	←
鎖延長剤 (モル比)		無し	←	←	←	←	←	←
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.95	←	←	←	←	←	←
極性基 (mmol/g)		なし	DEAPD (0.0005)	← (0.001)	← (0.05)	← (0.1)	← (1.0)	← (1.5)
分子重 (GPC)	Mn ($\times 10^4$)	21,000	20,500	20,000	19,800	22,000	20,100	20,000
	Mw ($\times 10^4$)	42,200	41,000	41,000	40,000	44,000	40,400	39,800

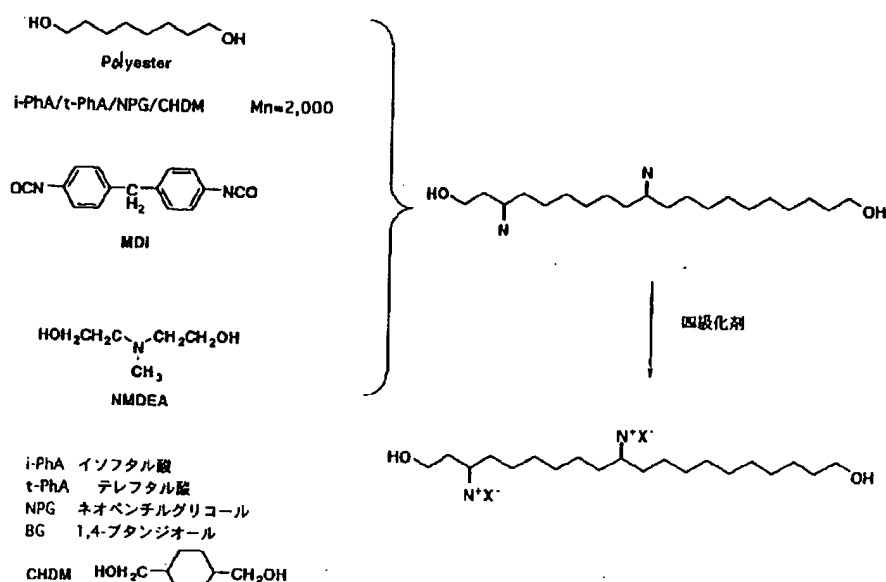
【0083】
【表4】

ポリウレタン組成		樹脂22	樹脂23	樹脂24	樹脂25	樹脂26	樹脂27	樹脂28
原料ポリエステル 組成	ジカルボン酸成分 (組成比)	AA 1.0	←	←	←	TP/IP 0.5/0.5	←	AA 1.0
	グリコール成分 (組成比)	CHDM/NPG 0.5/0.5	←	←	←	BG/NPG 0.5/0.5	←	HG/NPG 0.2/0.8
原料ポリエステル (モル比)		1.0	←	←	←	0.5	0.5	0.5
鎖延長剤 (モル比)		←	←	←	←	NPG 0.5	←	EG 0.5
ジイソシアネート (モル比)		MDI 0.95	←	←	←	MDI 0.95	←	TDI 0.93
触媒 (mmol/g)		NMDPA (0.05)	NMDPA+EtBr (0.05)	NMDPA+Tf (0.05)	NMDPA +PO(OEt) ₃ (0.05)	SO ₃ Na (0.1)	COOH (0.1)	SO ₃ Na (0.2)
分子量 (GPC)	Mn (×10 ⁴)	25,000	23,000	23,000	23,000	20,000	18,000	28,000
	Mw (×10 ⁴)	51,000	46,000	45,000	45,900	41,200	26,100	46,100

EtBr=臭化エチル、Tf=トリフルオロ酢酸、PO(OEt)₃=トリエトキシリン酸

【0084】上記表中のポリウレタン樹脂の合成例を以下の化3の概略的な化学式に説明して示す。

【0085】
【化3】



【0086】〔分子量分析〕作成したポリウレタン樹脂をTHFで0.1wt%溶解し、GPCによりポリスチレン換算分子量を測定し、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0087】次に、これらのポリウレタン樹脂を使用した磁気記録媒体について示す。

【0088】〔磁性塗料の作成例〕次の組成に従って、

メタル磁性粉	100重量部
($\sigma_s = 150 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $56 \text{ m}^2/\text{g}$, $H_c 127 = \text{kA/m}$)	
塩化ビ系共重合体(日本ゼオン社製MR-110、表5~9参照)	
ポリウレタン樹脂(表1~表4参照)	
カーボンブラック(キャボット社製BP-L)	2重量部
アルミナ(住友化学社製AKP-30)	5重量部
ステアリン酸ブチル	1重量部
メチルエチルケトン	80重量部
メチルイソブチルケトン	80重量部
トルエン	80重量部

分散した磁性塗料液を、ダイコートにより、厚さが10 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムに、3.0 μm の厚み構で塗布した。得られた幅広の磁性フィルムを、キュアした後、1/2インチ幅に裁断してビデオテープを作成した。

【0091】表1~表4に示したポリウレタン樹脂により、表5~表7に示す組成で実施例1~33を作成し、また実施例と同様の磁性塗料液組成により表8、表9に示す比較例1~20のビデオテープを作成した。

【0092】以上より、作成した実施例及び比較例の各ビデオテープについて、分散性、静磁気特性、スチル耐久性の評価を行った。

【0093】〔分散性〕磁性塗料液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ14.0 μm)上に塗布・乾燥した後、塗布面の光沢度(グロス)を、日本電色工業製デジタル変角光沢計VG-IDにより入射度45°

磁性層を形成するための磁性塗料を調整した。

【0089】<磁性塗料液>下記の磁性塗料組成を、連続ニードで混練した後、サンドミルを用いて分散、ポリイソシアネートを4重量部とミリスチン酸1重量部を加え、1 μm の平均口径を有するフィルターで濾過し磁性塗料とした。

【0090】

で測定した。各々の光沢度を、以下の評価基準により表した。

【0094】

- ; 光沢度 180%以上
- △; 150%以上、180%未満
- ×; 150%未満

〔静磁気特性〕作成したテープを、東英工業株式会社製、室温専用超高度形振動試料型磁力計(VSM-P10-15auto)を用い、20℃、50%RHの条件で測定した。

【0095】〔スチル耐久性〕ベータカムVTR(ソニー社製、商品名BVW-75)を用いて、20℃、50%RHの条件下、60分間スチル再生を行った後、以下の評価基準に従い表した。

【0096】

- ; ヘッドの目づまりも無く、120分間完走

△；120分間完走したが、目づまりが発生したもの
 ×；目視でテープ面に傷が発生しているもの

〔電磁変換特性〕電磁変換特性の測定は、デジタルベータカムVTR（ソニー社製、商品名DVW-500）を用い、測定周波数を32MHzとし、比較例1の出力を

0dBとして、この比較例1との出力差を測定した。

【0097】各々の評価項目について評価した結果について、表5～表9に示す。

【0098】

【表5】

	実験No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 No.	1	2	←	←	←	3	6	7	8	9	10
	添加量 (重量部)	10	20	10	6	1	←	←	←	←	←	↓
	MR-110 (重量部)	10	0	10	14	19	←	←	←	←	←	↓
光沢度	Gloss (45)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
静電気特性	Br (mT)	246.0	260.0	264.5	251.2	231.0	250.0	244.0	260.1	250.0	264.0	250.0
	Rs (%)	81.9	83.0	83.6	82.7	82.1	82.1	82.9	83.0	82.0	83.9	82.3
電磁変換特性	RF-OUT (dB)	0.7	0.9	1.8	1.5	0.8	0.9	1.1	1.8	0.9	1.8	1.0
	C/N (dB)	0.3	0.5	1.0	0.7	0.3	0.4	0.5	0.8	0.4	0.9	0.5
耐久性	スチル (min.)	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○

【0099】

【表6】

	実験No.	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
バインダー組成	ポリウレタン樹脂 No.	13	14	17	18	19	20	22	23	24	25	25
	添加量 (重量部)	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	5
	MR-110 (重量部)	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	15
光沢度	Gloss (45)	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
静電気特性	Br (mT)	249.0	262.1	236.5	249.0	261.1	253.1	249.3	256.2	255.4	247.8	249.6
	Rs (%)	82.9	83.1	82.1	82.9	83.2	82.6	82.6	82.9	82.9	81.9	82.0
電磁変換特性	RF-OUT (dB)	1.2	1.9	0.4	0.8	1.6	1.2	1.0	1.1	0.9	1.2	1.5
	C/N (dB)	0.5	1.0	-0.1	0.5	0.8	0.4	0.6	0.7	0.4	0.6	0.7
耐久性	スチル (min.)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【表7】

【0100】

	実験No.	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
	ポリウレタン樹脂 No.	9	←	←	25	←	10	←	←	15	←	←
バインダー組成	添加量 (重量部)	20	5	1	15	18	10	15	5	10	15	5
	MR-110 (重量部)	0	15	19	3	0	10*	5*	10+5*	10*	5*	10+5*
光沢度	Gloss (45)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
静電気特性	Br (mT)	266.0	259.0	231.0	248.6	260.1	241.0	251.1	252.2	234.2	244.4	251.3
	Rs (%)	84.1	83.0	81.0	82.6	83.1	82.3	82.7	82.6	81.7	82.0	82.4
電磁変換特性	RF-OUT (dB)	1.6	1.2	0.4	1.4	1.6	0.9	1.2	1.5	0.6	0.9	1.1
	C/N (dB)	1.0	0.6	0.2	0.7	0.8	0.4	0.5	0.7	0.2	0.4	0.4
耐久性	スチル (min.)	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○

*ニトロセルロース (旭化成社製 商品名 NC-1/2H)

	実験No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
バインダー組成	ポリウレタン樹脂	-	4	5	11	12	15	16	21	26	27
	添加量 (重量部)	-	10	←	←	←	←	←	←	←	←
	MR-110 (重量部)	20	10	←	←	←	←	←	←	←	←
光沢度	Gloss (45)	○	△	○	△	○	×	△	△	×	×
静電気特性	Br (mT)	213.0	185.0	220.0	185.0	210.0	150.3	213.0	215.9	201.2	192.0
	Rs (%)	80.1	78.0	80.2	78.1	79.8	70.6	80.0	80.1	78.6	77.9
電磁変換特性	RF-OUT (dB)	0.0	-0.5	0.1	-0.4	-0.1	-3.0	0.0	0.0	-1.8	-0.6
	C/N (dB)	0.0	-0.2	0.0	-0.2	-0.1	-2.2	-0.1	-0.2	-1.6	-0.4
	スチル (min.)	△	○	×	○	×	×	△	△	△	△
耐久性											

【0102】
【表9】

	実験No.	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
ハイランダー組成	ポリウレタン樹脂	28	2	←	9	←	←	25	←	←	-
	添加量(重量部)	10	25	0.5	25	22	0.5	25	22	0.5	-
	MR-110(重量部)	10	0	19.5	0	0	19.5	0	0	19.5	10×10*
光沢度	Gloss (45)	○	○	△	○	○	△	○	○	△	△
静電気特性	Br (mT)	202.0	241.0	210.0	220.0	230.0	203.0	225.0	237.0	199.5	186.2
	Rs (%)	79.3	82.0	79.6	81.0	81.1	79.9	81.1	81.7	79.5	76.5
電磁変換特性	RF-OUT (dB)	-0.4	0.5	-0.1	0.3	0.4	-0.2	0.4	0.6	-0.4	-1.0
	C/N (dB)	-0.2	0.0	-0.1	0.2	0.2	-0.1	0.2	0.3	-0.1	-0.7
耐久性	スチルスチル (min.)	△	×	△	×	×	△	×	×	△	△

* ニトロセルロース (旭化成社製 商品名 NC-1/2H)

【0103】表5～表9の結果から、請求項で示した範囲において、いずれの特性も満足する高性能な磁気記録媒体が得られた。よって、本発明により、電磁変換特性と耐久性に優れた高性能なビデオテープが得られることがわかる。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明においては、磁気記録媒体の結合剤として、特定の脂環族骨格を有し、かつ三級アミンまたは四級アンモニウム塩を含有するポリエステルポリウレタン樹脂を用いることにより、分散性を向上させ製造上のハンドリング性を高めて

生産性を向上させるとともに、磁気記録媒体の電磁変換特性および耐久性等の性能向上を図ることができる。特に三級アミンおよび四級アンモニウム塩の極性基量を0.001～1.0mmol/gとすれば、分散性およびコーティング性をともに向上させスジの発生を効果的に抑えることができる。また、特にポリウレタン樹脂の数平均分子量を5000～40000とすれば、樹脂の溶液粘度が高くなることを抑え溶解性を高めハンドリング性を向上させることができる。さらにポリウレタン樹脂の添加量を磁性体微粉末重量比で1～20重量部とすることにより、非磁性支持体に対する接着性および耐久

性を高めることができ、また長期保存した場合の粘着による弊害の発生を防止することができる。